

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-137544

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl.⁶

B 0 1 D 53/70
53/34

識別記号

Z A B

F I

B 0 1 D 53/34

1 3 4 E

Z A B

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平8-296716

(22) 出願日 平成8年(1996)11月8日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 390023928

日立エンジニアリング株式会社

茨城県日立市幸町3丁目2番1号

(71) 出願人 000233228

日立協和エンジニアリング株式会社

茨城県日立市弁天町3丁目10番2号

(72) 発明者 大橋 悟

茨城県日立市幸町三丁目1番1号 株式会

社日立製作所日立工場内

(74) 代理人 弁理士 鶴沼 辰之

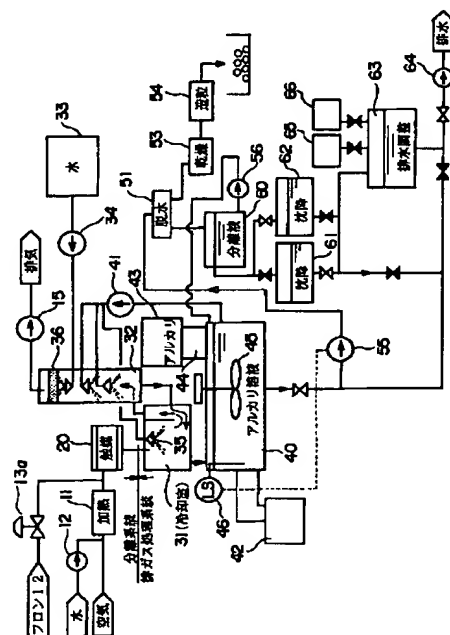
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素を含む有機ハロゲン化合物排ガスの処理方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 フッ素を含む有機ハロゲン化合物分解排ガスの処理を連続的に少ない水量によって行うと共に有価な CaF_2 を回収ができる方法を提供する。

【解決手段】 本方法は、例えばフロン12の分解装置(20)から連続供給される分解排ガス中の HF 、 HCl を、アルカリ槽(40)から連続供給され $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を所定濃度で含むアルカリ溶液と接触させて非溶解性 CaF_2 と溶解性 CaCl_2 なる中和物を生成し、中和物を含むアルカリ溶液を槽(40)に戻すようアルカリ溶液を循環させ、一方、アルカリ槽(40)から中和物を含むアルカリ溶液を一定量づつ取りだし脱水機(51)で CaF_2 を除去、回収し、脱水機(51)で分離した分離水を一部排出した後槽(40)に戻し、戻した水量に見合って $\text{Ca}(\text{OH})_2$ をアルカリ定量供給機で(44)供給し、さらに一部排出した分離水の量に見合って新水と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ をアルカリ槽(40)に供給して槽(40)中の CaCl_2 を所定濃度にする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素を含む有機ハロゲン化合物を分解する分解装置から排ガスとして連続的に供給されるフッ化水素を、アルカリ槽から連続的に供給される所定濃度のアルカリ溶液と接触させて非溶解性の中和物を生成し、該中和物を含むアルカリ溶液をアルカリ槽に戻すようにアルカリ液を循環させ、一方、アルカリ槽から中和物を含むアルカリ溶液を一定量づつ取りだして脱水処理し、この脱水処理で分離した水をアルカリ槽に戻し、かつ該戻した水の量に見合って所定濃度になるようにアルカリを供給することを特徴とするフッ素を含む有機ハロゲン化合物排ガスの処理方法。

【請求項2】 ハイドロフルオロカーボン又はパーフルオロカーボンを分解する分解装置から連続的に供給される排ガス中に含むフッ化水素を、アルカリ槽から連続的に供給され所定濃度で水酸化カルシウムを混濁するアルカリ溶液と接触させて非溶解性のフッ化カルシウムなる中和物を生成し、該中和物を含むアルカリ溶液をアルカリ槽に戻すようにアルカリ液を循環させ、一方、アルカリ槽から中和物を含むアルカリ溶液を一定量づつ取りだして脱水処理してフッ化カルシウムを除去し、該脱水処理で分離した分離水をアルカリ槽に戻し、該戻した水の量に見合って所定濃度になるように水酸化カルシウムを供給することを特徴とするフッ素を含む有機ハロゲン化合物排ガスの処理方法。

【請求項3】 クロロフルオロカーボン又はハイドロクロロフルオロカーボンを分解する分解装置から連続的に供給される排ガス中に含むフッ化水素及び塩化水素を、アルカリ槽から連続的に供給され水酸化カルシウムを所定濃度で混濁するアルカリ溶液と接触させて非溶解性のフッ化カルシウムと溶解性の塩化カルシウムなる中和物を生成し、該中和物を含むアルカリ溶液をアルカリ槽に戻すようにアルカリ液を循環させ、一方、アルカリ槽から中和物を含むアルカリ溶液を一定量づつ取りだして脱水処理してフッ化カルシウムを除去し、該脱水処理で分離した分離水を一部排出した後アルカリ槽に戻し、該戻した水の量に見合って所定濃度になるように水酸化カルシウムを供給し、さらに一部排出した分離水の量に見合う水を新たにアルカリ槽に供給して、アルカリ槽に貯えるアルカリ水中の塩化カルシウムを所定濃度に維持することを特徴とするフッ素を含む有機ハロゲン化合物排ガスの処理方法。

【請求項4】 除去するフッ化カルシウムに含む水量の新しい水と、該水が所定濃度になる水酸化カルシウムとを供給することを特徴とする請求項2または3に記載のフッ素を含む有機ハロゲン化合物排ガスの処理方法。

【請求項5】 脱水処理して除去したフッ化カルシウムを乾燥して、粉末状で回収する請求項2または3に記載のフッ素を含む有機ハロゲン化合物排ガスの処理方法。

【請求項6】 粉末状のフッ化カルシウムを造粒する請

求項5記載のフッ素を含む有機ハロゲン化合物排ガスの処理方法。

【請求項7】 フッ素を含む有機ハロゲン化合物の排ガスとしてフッ化水素ガスを連続的に供給する分解装置と、所定濃度のアルカリ液を貯えるアルカリ槽と、分解装置からのフッ化水素ガスをアルカリ槽から導入したアルカリ液により冷却する冷却室と、該冷却室からフッ化水素ガスを流入させ、アルカリ槽からアルカリ液を流入させ、フッ化水素ガスをアルカリ液と中和させて、該中和生成物を含むアルカリ液をアルカリ槽に戻す除去装置と、アルカリ槽から一定量づつ供給された中和物を含むアルカリ溶液を脱水して中和物と分離水に分ける脱水機と、該脱水機で分離されアルカリ槽に戻された分離水の量に見合って所定濃度になるようにアルカリを供給するアルカリ供給装置と、から構成されたことを特徴とするフッ素を含む有機ハロゲン化合物排ガスの処理装置。

【請求項8】 脱水機で分けられた中和物を乾燥して粉末にする乾燥機を設けた請求項7記載のフッ素を含む有機ハロゲン化合物排ガスの処理装置。

【請求項9】 乾燥機で乾燥されてなる中和物の粉末を造粒する造粒機を設けた請求項8記載のフッ素を含む有機ハロゲン化合物排ガスの処理装置。

【請求項10】 除去装置でアルカリと接触する部分及びアルカリ槽の材質を塩化ビニールとしたことを特徴とする請求項7記載のフッ素を含む有機ハロゲン化合物排ガスの処理装置。

【請求項11】 分解装置、冷却室及び両者をつなぐ導管で高温の排ガスに接する部分の材質をNi合金のインコネルまたはハステロイとしたことを特徴とする請求項7記載のフッ素を含む有機ハロゲン化合物排ガスの処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はフッ素を含む有機ハロゲン化合物を分解した際に発生するガスの処理に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、オゾン層を破壊する物質としてフロンが注目され、モントリオール議定書においてクロロフルオロカーボン(CFC)は1996年までに全廃、ハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)は2020年までに全廃することが決定している。一方、オゾン層破壊係数は小さいが、温暖化係数が大きいパーフルオロカーボン(PFC)、六フッ化硫黄(SF₆)、ハイドロフルオロカーボン(HFC)は、現状、規制はされていないが、今後、温暖化防止への高まりとともに対策が必要になる。そこで、これらの物質を分解する技術が種々検討されており、これまでに触媒分解法、プラズマ分解法、燃焼分解法の研究が進められている。これらのいずれの分解法においても分解生成物としてフッ化水

素、塩化水素が発生する。例えば、全国の各自地体で廃冷蔵庫から回収が進められている冷媒のフロン12を、フロン濃度：3vol%（キャリアガス：空気）で水蒸気とともに分解した場合には、フッ化水素：約6vol%、塩化水素：約6vol%が発生する。

【0003】フッ化水素、塩化水素は、腐食性が強く、有害物質であるため、大気汚染防止法によりその排出が厳しく規制されている。そのため、分解処理装置では分解後の排ガス処理設備が必要になる。

【0004】特にフッ化水素の場合、大気汚染防止で排出濃度を11ppm以下にすることが定められており、フロン12の分解時のような高濃度のフッ化水素を規制値以下にするには、一般の焼却炉にある排ガス設備（乾式、湿式）では難しく、水やアルカリ溶液を多量に用いる洗浄塔（スプレー塔、充填塔）などの、フロン12の排ガスと水との接触を多くした方法でないと除去することはできない。そのため多量の水が必要であり、また接触時間を得るために大規模な排ガス処理設備が必要になる。更に、装置材料においても、腐食性の強いフッ化水素、塩化水素に対し、耐食性を持った高価な材料を使用しなければならない。

【0005】フロン12分解排ガスの洗浄に用いた水は、フッ素イオンが含まれている為、系外に放出するには排水基準を満たさなければならない。フッ素イオンを含む排水の放出には、国の排水基準ではフッ素濃度15ppm以下、地方自治体の条例等では、さらに厳しく排水が規制がされている。

【0006】また、フッ素イオンを含む排水では、フッ素イオン濃度を基準値以下に抑えるために、カルシウム塩をもちいて、溶解度の小さいフッ化カルシウムにかえ、溶解分のフッ素イオンを規制値以下にしている。そのため、排水中には、非溶解のフッ化カルシウムが大量に発生する。フロン12の場合、フロン1kgを分解し、排ガス処理を行うと最終的にフッ化カルシウムが0.65kg発生する。このフッ化カルシウムは、製鉄でのスラグの流動化材やガラス工業の原料として用いられるなど、工業用の原料としては有用性の高い物質である。

【0007】しかし、フッ素を含む有機ハロゲン化合物から発生するフッ化カルシウムは、排水処理設備で沈降させた後、脱水し、脱水ケーキの形で回収されるが、回収後の脱水ケーキは、多量的水分を含んでいるので、この状態では有価物として再利用することは出来ず、そのまま埋め立てられているのが現状である。このためフッ素を含む有機ハロゲン化合物を処理しても、2次廃棄物が発生し、分解処理施設の経済性を損なっている。また脱水ケーキは、管理型の埋立地で処理しなければならない、全国的に埋立設備の残容量が不足している現状では、埋立をすることがますます難しくなっている。

【0008】フッ化カルシウムを除去したあとの排水は、通常、排水処理設備のタンクに一時貯蔵後、pH調

整をして系外に放出している。フッ素を含む有機ハロゲン化合物分解排ガスの処理では、多量の水を使用するので、水を再利用しないで放出すると、貯蔵するタンク類を含めた排水処理設備が大規模になる。

【0009】このように、大規模な排ガス処理設備で、大量の水を用いて排ガス処理を行い、そのうえ2次廃棄物が発生する現状では、フッ素を含む有機化合物の分解処理に対する実用性に欠けている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来の排ガスの処理方法では、フッ素を含む有機ハロゲン化合物の分解で発生するフッ化水素を効率よく除去するには、多量の水が必要であり、排水設備が大きくなる問題がある。また、最終的に生成するフッ化カルシウムは、2次廃棄物として埋め立てており、有効に利用されていない。

【0011】本発明はこのような従来の課題を解決するためになされたもので、本発明の第1の目的は、フッ素を含む有機ハロゲン化合物を分解によって発生するフッ化水素ガスをアルカリ溶液と接触させて中和生成物として除去する際に、使用したアルカリ溶液を再処理し、アルカリ溶液用の水として利用することにより、必要水量を少なくできるフッ素を含む有機ハロゲン化合物排ガスの処理方法及び装置を提供することにある。

【0012】また本発明の第2の目的は、フッ素を含む有機ハロゲン化合物を分解によって発生するフッ化水素ガスを、カルシウムを含むアルカリ溶液と接触させて中和生成物として除去する際に、使用したアルカリ溶液を再処理し、アルカリ溶液用の水として利用することにより、必要水量を少なくでき、それとともにフッ化カルシウムを有価物として利用可能な形にして回収できるフッ素を含む有機ハロゲン化合物排ガスの処理方法及び装置を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の対象になるフッ素を含む有機ハロゲン化合物（以下、有機ハロゲン化合物と略す）は、クロロフルオロカーボン（CFC）、ハイドロクロロフルオロカーボン（HCFC）、ハイドロフルオロカーボン（HFC）、パーフルオロカーボン（PFC）等である。また対象とするハロゲン有機化合物の処理方法としては、触媒法、プラズマ法、焼却法などがある。

【0014】処理量が多い場合には、24時間連続的に有機ハロゲン化合物の分解処理と排ガス処理を行う。そのために、排ガスの処理を連続式とし、アルカリ供給を連続供給するとともに、連続的にアルカリ溶液の再生を行うことで、排ガス処理装置を小型化し、使用水量を少なくする。

【0015】上記第1の目的を達成するために、本発明の第1の「フッ素を含む有機ハロゲン化合物排ガスの処

理方法（以下、ハロゲン化合物排ガスの処理方法と略す）は、(1)有機ハロゲン化合物を分解する分解装置から排ガスとして連続的に供給されるフッ化水素を、アルカリ槽から連続的に供給される所定濃度のアルカリ溶液と接触させて中和物を生成し、(2)該中和物を含むアルカリ溶液をアルカリ槽に戻すようにアルカリ液を循環させ、一方、アルカリ槽から中和物を含むアルカリ溶液を一定量づつ取りだして脱水処理し、この脱水処理で分離した水をアルカリ槽に戻し、(3)かつ該戻した水の量に見合って所定濃度になるようにアルカリを供給する方法である。

【0016】また、本発明の第2のハロゲン化合物排ガスの処理方法は、上記第1のハロゲン化合物排ガスの処理方法において、有機ハロゲン化合物をハイドロフルオロカーボン又はパーフルオロカーボンとして、アルカリ液として水酸化カルシウムの混濁液を用い、非溶解性のフッ化カルシウムなる中和物を生成するもので、(1)～(3)の処理は同じである。

【0017】また、本発明の第3のハロゲン化合物排ガスの処理方法は、(1)クロロフルオロカーボン又はハイドロクロロフルオロカーボンを分解する分解装置から連続的に供給される排ガス中に含むフッ化水素及び塩化水素を、アルカリ槽から連続的に供給され水酸化カルシウムを所定濃度で混濁するアルカリ溶液と接触させて非溶解性のフッ化カルシウムと溶解性の塩化カルシウムなる中和物を生成し、(2)この中和物を含むアルカリ溶液をアルカリ槽に戻すようにアルカリ液を循環させ、(3)一方、アルカリ槽から中和物を含むアルカリ溶液を一定量づつ取りだして脱水処理してフッ化カルシウムを除去し、該脱水処理で分離した分離水を一部排出した後アルカリ槽に戻し、(4)該戻した水の量に見合って所定濃度になるように水酸化カルシウムを供給し、さらに(5)一部排出した分離水の量に見合う水を新たにアルカリ槽に供給して、アルカリ槽に貯えるアルカリ水中の塩化カルシウムを所定濃度に維持することを特徴とする方法である。

【0018】上記第1～3のハロゲン化合物排ガスの処理方法におけるように、アルカリ溶液を循環させることにより、連続的に排ガス処理が可能になるとともに、脱水処理で、使用済みアルカリ溶液から分離した水を再利用することにより、ハロゲンガス除去に必要なアルカリ溶液用の水量を確保でき、系外に排出する水量を少なくできる。

【0019】上記第2の目的は、第2及び第3の第3のハロゲン化合物排ガスの処理方法において、さらに脱水処理して除去したフッ化カルシウムを乾燥して、粉末状で回収することにより達成される。この粉末状のフッ化カルシウムを造粒すれば、より一層フッ化カルシウムの取扱が容易になる。

【0020】尚、第2のハロゲン化合物排ガスの処理方

法のように、排ガス中にフッ素以外のハロゲン（ここでは塩素）が含まれていると、塩化水素はアルカリ溶液で中和処理しても、塩化水素の中和物（塩化塩）は溶解性であるため沈降性の固形分にならずに、脱水処理で分離した分離水に戻すとアルカリ槽中で塩化塩が徐々に増加し、水質が悪化してくる。水質が悪化すると酸性ガスの除去効率も低下し、排ガス処理に支障が生じる。そこで、アルカリ槽に一定量の水を供給するとともに、その水の供給に見合って脱水処理で分離した水を一定量、系外に排出する。ここで、系外へ排出する量は、アルカリ槽内での溶解性物質の増加を抑えるのに、必要な最小限の水量とする。この方法により、アルカリ溶液中の溶解性物質の濃度は一定に保たれ、水質の悪化を防ぐことができるとともに、排出されたアルカリ溶液を系外へ排出するための、タンク類の設備も小型化できる。

【0021】これにより、連続式の排ガス処理では、排ガス処理設備を小型化し、水の使用量を極力少なくすることができるとともに、排ガス中の酸性ガスを効率よく除去できる。

【0022】脱水によって除去されたフッ化カルシウムを含む固形物は、水や溶解性物質を約50～90wt%含んでいる。この状態では、有価物として利用することができなく、2次廃棄物として埋立てするしかない。しかし、水や溶解性物質を含むフッ化カルシウムの水分を除去することで、工業原料としてしうできるフッ化カルシウムになる。工業用に使用するフッ化カルシウムは、通常、粉体または、造粒された形で用いられている。そのため水分を除去する方法として乾燥によって、フッ化カルシウムの水分量を10wt%以下におさえることで粉末にすることができる。また粉末にしたフッ化カルシウムはそのままでも有価物として利用できるが、輸送時に飛散することがあるので、より一層、有価物としての利用価値を持たせるために、造粒することを行う。造粒することで、取扱い性が良くなり、また輸送時の容積を少なくすることができる。

【0023】上記第1の目的を達成するために、本発明の第1のフッ素を含む有機ハロゲン化合物排ガスの処理装置（以下、ハロゲン化合物排ガスの処理装置）は、フッ素を含む有機ハロゲン化合物の排ガスとしてフッ化水素ガスを連続的に供給する分解装置と、所定濃度のアルカリ液を貯えるアルカリ槽と、分解装置からのフッ化水素ガスをアルカリ槽から導入したアルカリ液により冷却する冷却室と、該冷却室からフッ化水素ガスを流入させ、アルカリ槽からアルカリ液を流入させ、フッ化水素ガスをアルカリ液と中和させて、該中和生成物を含むアルカリ液をアルカリ槽に戻す除去装置と、アルカリ槽から一定量づつ供給された中和物を含むアルカリ溶液を脱水して中和物と分離水に分ける脱水機と、この脱水機で分離されアルカリ槽に戻された分離水の量に見合って所定濃度になるようにアルカリを供給するアルカリ供給装

置と、から構成されていることを特徴とする。

【0024】また、上記第2の目的を達成するために、本発明の第2のハロゲン化合物排ガスの処理装置は、第1のハロゲン化合物排ガスの処理装置に加えて、脱水機で分けられた中和物を乾燥して粉末にする乾燥機を設けたものである。さらに乾燥機で乾燥されてなる中和物の粉末を造粒する造粒機を設けてもよい。

【0025】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0026】

【実施の形態1】フッ素を含む有機ハロゲン化合物（以後、ハロゲン化合物という）を分解し、その際に発生する分解ガスを連続的に処理する分解ガス処理方法を図1により説明する。ここでは触媒を利用してハロゲン化合物であるフロン12（ CF_2Cl_2 ）の分解処理を行う。フロン12の分解処理は、フロン濃度を調整するキャリアガスを空気とし、空間速度 $\text{SV}=1,500\text{h}^{-1}$ 、フロン濃度3.0vol%、触媒層温度450℃の条件で、フロン12の10kg/h（83mol/hr）処理を実施した。

【0027】キャリアガスである空気は、加熱器(11)に約60Nm³/h供給する。フロンの分解に必要な水は、ダイヤフラムポンプなどの定量ポンプ(12)によって7.5kg/h（415mol/hr）（フロン12の分解当量に対し2.5倍の余裕を見込んだ供給量）を空気とともに加熱器(11)に供給する。加熱器(11)で空気と水が約500℃に加熱されて、加熱器(11)出口では加熱空気と過熱蒸気になる。フロン12の供給は、フロン流量調節弁(13a)によって10kg/hに調整され加熱器(11)下流側に供給され、加熱空気と過熱蒸気との混合によって約450℃の混合ガスとなり触媒容器(20)へ供給される。

【0028】所定の条件で触媒容器(20)へ供給された混合ガスは、触媒によってフロン分解され、フッ化水素(HF)：3.3kg/h、塩化水素(HCl)：6.0kg/h、二酸化炭素(CO_2)：3.6kg/hになる。

【0029】分解後のガスは触媒容器(20)下部に設けた冷却室(31)に導きられ、アルカリ溶液をスプレーすることによって冷却される。冷却室(31)のスプレーは、分解ガス温度を約450℃から100℃以下に急冷し、ダイオキシン等の有害な有機ハロゲン化合物の発生を防止している。また分解ガス温度が100℃以下にすることで、冷却室(31)の材質に安価で耐腐食性のあるプラスチック材料を使用できる。冷却後の分解ガスは、冷却室(31)内に設けられたじゃま板によって水分を分離し、ガスのみが除去塔(32)へ供給される。除去塔(32)では、アルカリ溶液のスプレーによって酸性ガス(HF、HCl)が完全に除去され、空気と二酸化炭素(CO_2)のみが排風機(15)によって系外に排出される。尚、冷却室(31)では、分解ガスの冷却を目的にしているが、除去塔(32)と同様にスプレーにより分解ガス中の一部の酸性ガスも除

去される。

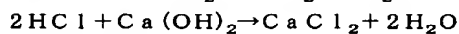
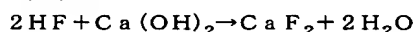
【0030】冷却室(31)及び除去塔(32)には、アルカリ槽(40)から循環ポンプ(41)によって22m³/hのアルカリ溶液が供給され、スプレーノズル(35)によってスプレーされる。冷却室(31)のスプレー流量は、約450℃の分解ガスとの接触によっても沸騰しない流量かつ部分的な分解ガスの中和が可能な流量とする必要があり、本実施の形態では5m³/hとする。

【0031】ガス冷却、中和に使用したアルカリ溶液は、アルカリ槽(40)に戻され、循環ポンプ(41)によって再度、冷却室及び除去塔それぞれに供給され、分解ガスの冷却及び中和処理に使用される。

【0032】中和のために必要なアルカリは、アルカリホッパー(43)からアルカリ定量供給機(44)によってアルカリ槽(40)に供給する。アルカリ供給量は、分解するハロゲン化合物の種類、分解量によって調整し、酸性ガスの中和に必要な当量に対して1.3倍の供給量とする。アルカリは、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウムなどを用いることが可能であるが、取扱い性、中和性能、系外排水の容易性の観点から、水酸化カルシウムを使用する。アルカリを水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)とした場合、16kg/h（216mol/h）をアルカリ定量供給機(44)からアルカリ槽(40)に定量供給し、アルカリ槽(40)内（アルカリ溶液：約3m³）の水酸化カルシウム濃度が常に5wt%になるようにする。アルカリ定量供給機(44)は、厳密に供給量を制御できるスクリュウフィーダを採用し、アルカリの過剰添加を防いでいる。またアルカリ槽(40)には、非溶解性物質である水酸化カルシウム及び中和生成物であるフッ化カルシウム(CaF_2)がアルカリ槽(40)底部に沈澱しないように常時、攪拌機(45)により攪拌している。

【0033】本実施の形態の除去塔(32)には、アルカリ溶液に含まれる水酸化カルシウム及びフッ化カルシウムによる除去塔(32)内部での閉塞が発生しないスプレー塔を採用している。除去塔上部にはデミスタ(36)を設置し、非溶解性物質を含むミストが空気と同伴し系外に排出されないようにしている。デミスタ(36)には、非溶解性物質の付着による閉塞防止のために水スプレータンク(33)から水スプレーポンプ(34)によって水を約48L/h供給し、洗浄を行っている。

【0034】除去塔(32)で除去されたフッ化水素(HF)、塩化水素(HCl)は、アルカリ槽(40)で中和され、非溶解性のフッ化カルシウム（6.5kg/h）、溶解性の塩化カルシウム（9.2kg/h）、水（6.0kg/h）が生成する。なお、フッ化水素(HF)及び塩化水素(HCl)それぞれを水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)で中和する反応式は



のように表される。

【0035】アルカリ槽(40)内のフッ化カルシウム、塩化カルシウムの濃度は、アルカリ溶液をアルカリ槽(40)から循環ポンプ(41)を経由し、冷却室(31)、除去塔(32)から定量スプレーし、再度アルカリ槽(40)に戻す閉ループで使用していると、次第に上昇してくる。フッ化カルシウム、塩化カルシウムの濃度が上昇すると除去塔(32)での酸性ガスの除去性能低下及び非溶解性物質であるフッ化カルシウムによる配管やスプレーノズルの閉塞が発生する。これらの性能低下、閉塞を防止する目的からアルカリ槽(40)からは連続的に脱水機供給ポンプ(55)によって350kg/hのアルカリ溶液を脱水機(51)に供給し、脱水機(51)によってフッ化カルシウム(6.5kg/h)と未反応の水酸化カルシウム(約3kg/h)を除去する。尚、脱水機(51)によって脱水された固形分には、50%～70%の水を含んでいる。

【0036】脱水機供給ポンプ(55)の運転は、アルカリ槽に設けたレベルスイッチ(46)によってアルカリ槽(40)内の液位を検出し、液位高/低信号によるON/OFF運転する。

【0037】脱水により、非溶解性物質を取り除いたアルカリ溶液は、分離液槽(60)に導かれる。分離液槽(60)では、分離液供給ポンプ(56)によって約300L/hのアルカリ溶液がアルカリ槽(40)に戻され、分解ガス処理用のアルカリ溶液として再利用される。分離液供給ポンプ(56)の運転は300L/hの一定流量としている。また、分離液槽(60)では、分離液槽(60)上部に設けたオーバーフローラインからアルカリ溶液の一部約48L/hを沈降槽(62)に排出する。このオーバーフローは、アルカリ溶液に含まれる溶解性の塩化カルシウムを、水とともに約9kg/h沈降槽(62)に排出することで、再利用するアルカリ溶液中の塩化カルシウム濃度を一定の保っている。本実施の形態の場合はアルカリ溶液中の塩化カルシウム濃度は約20wt%となる。

【0038】分離液供給ポンプ(56)からアルカリ槽(40)へ供給されるアルカリ溶液は、分離液槽(60)からは沈降槽(62)に約48L/h排出されることで、この分の水が不足する。このため、この量と同じ量の新しい水を系統内へ供給する必要がある。供給場所としては、直接にアルカリ槽(40)へ供給してもよいが、本実施の形態では除去塔(32)内のデミスタ(36)の洗浄を兼ねながら不足分の水を系統へ供給し合理化を図っている。

【0039】脱水機(51)から排出される固形分中のフッ化カルシウム(CaF_2)は、有価物として使用することができるため、製品としての付加価値を上げるために乾燥によって水分を除去し、粉末にした後、取扱い性を容易にするため造粒機(54)によってペレット状にする。

【0040】分離液槽(60)のオーバーフローラインから沈降槽A(61)または沈降槽B(62)へ排出されたアルカリ溶液には、微量ではあるが非溶解性物質が含まれているため、系外に放出するためにはこれらの微量の非溶解性物

質も分離して排出することが好ましい。このため、沈降槽(61)は2つ設け1槽で分離液槽(60)からの分離液を受けている間にもう一方の沈降槽(61)では非溶解性物質分を沈降させて上澄み液を調整槽(63)へ排出する。この運用を2つの沈降槽(61)で交互に行うことにより調整槽(63)へ排出する分離液の非溶解性固形物はより一層除去することができる。沈降槽(61)の交互運転は沈降槽(61)前後に設けた切り換え弁によって行う。なお、非溶解性物質の自然沈降には8～12時間必要なため、各々の沈降槽(61)にはそれ以上の時間分離液槽(60)から48L/h排水されてもあふれでないような容量とし約3 m^3 としている。本実施の形態では自然沈降による非溶解性固形物の分離としているが、浮上分離によって微量の非溶解性物質を分離して分離液のみを調整槽(63)に排出することもできる。

【0041】沈降槽(61)底部に沈降した非溶解性物質は、2～3週間に一度、脱水機供給ポンプ(55)を利用して沈降槽(61)底部に設けた配管から脱水機(51)へ移送し、再度脱水して固形物を分離して系外に排出する。

【0042】沈降槽(61)で微量の非溶解性物質を分離したアルカリ溶液は、調整槽(63)へ排出され、調整槽(63)でpHの調整、フッ素(F)濃度等の確認を行った後、排水ポンプ(64)によって系外に排水する。排水する液の調整に使用する酸は塩酸で、アルカリはフッ化カルシウムとすることが好ましい。これは中和によって生成される物質がアルカリ溶液に含まれる塩化カルシウムと同じであるからである。

【0043】なお、本実施の形態では、クロロフルオロカーボンであるフロン12(CF_2Cl_2)の分解排ガスの処理について説明したが、ハイドロクロロフルオロカーボンの分解排ガスの処理も同様に行うことができる。

【0044】

【実施の形態2】分解ガス処理を連続処理とし、触媒を利用した C_2F_6 (パーフルオロカーボン)の分解処理システムを図2に示す。実施の形態1では分解対象ガスがフロン12であることから、分解ガスの中和によって、溶解性の高い塩化カルシウムが発生した。このため、アルカリ溶液中の塩化カルシウム濃度を調節するために一定量系外へ排水する必要があった。しかしながら本実施の形態では、分解対象ガス中に塩素を含まないので、実施の形態1における系外へ排水する設備(沈降槽(61)、調整槽(63)、排水ポンプ(64)、消石灰タンク(65)、塩酸タンク(66))が不要になる。

【0045】 C_2F_6 の分解処理は、 C_2F_6 濃度を調節するキャリアガスを空気とし、 $\text{SV}=1$ 、500 h^{-1} 、 C_2F_6 濃度3.0vol%、触媒層温度800℃の条件で C_2F_6 の10kg/h(72.5mol/h)処理を実施した。キャリアガスである空気は、加熱器(11)に約60 Nm^3/h 供給する。水は、定量ポンプ(12)によって C_2F_6 の分解に必要な量の2.5倍で約9.8kg/h(544mol/h)を空気と

もに加熱器(11)に供給する。 C_2F_6 は、流量調節弁(13a)によって10kg/hに調整後、加熱器(11)下流に供給され、加熱された空気、水蒸気とともに混合ガスとなって触媒容器(20)に供給される。

【0046】所定の条件で混合されたガスは、触媒によって分解され、フッ化水素(HF)が8.7kg/h(435mol/h)及び一酸化炭素(CO)が2.0kg/h(72.5mol/h)、二酸化炭素(CO_2)が3.2kg/h(72.5mol/h)発生する。分解ガスは、実施の形態1と同様に冷却室(31)に導かれ、スプレーによって100℃以下に冷却される。ここで冷却室(31)のスプレー量は、分解ガス温度が約800℃と高いので、高温の分解ガスを100℃以下にできるスプレー量として10 m^3 /hとする。冷却された分解ガスは、除去塔(32)でフッ化水素(HF)の除去後、排風器(15)によって系外へ排出される。

【0047】除去したフッ化水素(HF)の中和に使用する水酸化カルシウム($Ca(OH)_2$)は、アルカリ定量供給装置(44)によってアルカリ槽(40)に供給される。水酸化カルシウムの添加量は、フッ化水素の中和に必要な量の1.3倍量の20kg/hとする。アルカリ槽(40)で一定濃度に調節されたアルカリ溶液は、循環ポンプ(41)を経由し、冷却室(31)、除去塔(32)に定量スプレーされ、再度、アルカリ槽(40)へ回収されるように、閉ループを循環する。アルカリ槽(40)では、フッ化水素(HF)が中和されて非溶解性物質であるフッ化カルシウム(CaF_2)が16kg/h生成される。

【0048】アルカリ槽(40)からは、循環ポンプ(41)によって冷却室(31)、除去塔(32)のスプレーにアルカリ溶液を供給する一方、脱水機供給ポンプ(55)によって約900L/hを脱水機(51)に供給する。ここで非溶解性物質(フッ化カルシウム、未反応の水酸化カルシウム)の除去を行う。除去された固形分は、乾燥、造粒することで、有価物として回収する。

【0049】非溶解性物質を除去したアルカリ溶液は、分離液槽(60)から分離液供給ポンプ(56)によってアルカリ槽(40)に再び戻され、分解ガスの処理用のアルカリ溶液として再利用される。

【0050】本実施の形態のように中和によって非溶解性物質のみが生成され、脱水後のアルカリ溶液に溶解性物質がほとんど含まない場合、溶解性物質の濃度を調整するための系外へ排出する必要がなく、全量を再利用することができる。

【0051】しかしながら、脱水した非溶解性物質の固形分には50～70%の水が含まれているため、それに相当する約18L/hの水を系内に補充する必要がある。供給方法としては実施の形態1と同様に除去塔(32)内のデミスタ(36)に洗浄を兼ねて供給することが合理的である。供給方法としては連続的な供給としても良いが、この場合には供給量が約18L/hと微少となることから、断続的な供給として瞬時的に多量の供給量を供給し、1

時間当たり18Lを供給することによってデミスタ(36)の洗浄効率を良くする方法が合理的である。

【0052】このようにフッ素以外のハロゲンを含まないフッ素化合物の分解による分解ガス処理では、排水が系外に排出されないで、使用する水は少量ですみ、また系外排出の排水設備が不要になるのでシステムが簡素化される。

【0053】なお、本実施例では、パーフルオロカーボン C_2F_6 の分解排ガスの処理について述べたが、他の種類のパーフルオロカーボン及びハイドロフルオロカーボンの分解排ガスの処理も同様に行うことができる。

【0054】

【実施の形態3】分解ガス処理方式を連続処理とし、燃焼器を利用したフロン12(CF_2Cl_2)の分解処理システムを図3に示す。フロン12は、10kg/h(83mol/h)供給する。助燃剤として都市ガスを、酸化剤として空気を供給する。まず、フロン12は、フロンボンベ(13)からフロン流量調節弁(13a)で流量を10kg/h(83mol/h)に調節・制御し、都市ガスと混合して燃焼器(22)へ供給する。都市ガスは、都市ガス流量調節弁(15a)で流量をフロン分解に必要なメタン量の理論モル比の2.5倍である4.7Nm 3 /h(210mol/h)に調節・制御する。空気は空気流量調節弁(10a)で空燃比が1.2倍になるように約6Nm 3 /hに調節・制御して、送風機により燃焼器(22)へ供給する。

【0055】燃焼器(22)では、燃焼バーナ(23)で空気と都市ガスを燃焼させる。フロン12は、温度が800℃以上になると熱分解し、プロパンガスの燃焼で生成した水素と反応してフッ化水素(HF)、塩化水素(HCl)、二酸化炭素(CO_2)になる。

【0056】フロン12の分解で、発生する酸性ガスの種類、発生量は、実施の形態1と同じになるので、分解ガス処理も実施の形態1と同じ処理システムで実施する。分解ガスは冷却室(31)に導かれ、スプレーによって100℃以下に急冷される。ここで冷却室(31)のスプレー量は、分解ガス温度を800℃から100℃以下にするのに十分な水量10 m^3 /hとする。冷却された分解ガスは、除去塔(32)でフッ化水素、塩化水素を除去後、系外へ排出される。

【0057】塩化水素(HCl)、フッ化水素(HF)は、アルカリ槽(40)によって中和され、フッ化カルシウム(CaF_2)、塩化カルシウム($CaCl_2$)になる。中和に使用する水酸化カルシウム($Ca(OH)_2$)はアルカリ定量供給装置(44)によってアルカリ槽(40)に供給される。水酸化カルシウムの添加量は、フッ化水素、塩化水素の中和に必要な量の1.3倍(16kg/h)とする。アルカリ槽(40)で濃度を調節したアルカリ溶液は、循環ポンプ(41)を経由し、冷却室(31)、除去塔(32)でスプレーノズル(35)から一定量スプレーされ、再度、アルカリ槽(40)へ回収されるように、閉ループを循環する。

【0058】一方、アルカリ槽(40)からは、脱水機供給ポンプ(55)によって約350kg/hを脱水機(51)の供給し、そこで非溶解性物質(フッ化カルシウム、未反応の水酸化カルシウム)の除去を行う。除去された非溶解性物質の固形分は、乾燥、造粒することで有価物として回収される。

【0059】脱水により非溶解物質を除去されたアルカリ溶液は、分離液槽(60)から分離液ポンプ(56)によってアルカリ槽(40)に戻し、分解ガス処理用のアルカリ溶液として再利用される。また分離液槽(60)では、アルカリ槽(40)に戻すラインとは別に、分離液槽(60)上部からオーバーフローをさせて沈降槽へ供給する。これは、脱水後のアルカリ溶液から一定量の溶解性物質(CaCl_2)を取り除くことで、アルカリ溶液の再利用によるアルカリ槽内(40)の溶解性物質濃度の上昇を抑えている。なお、アルカリ槽(40)内のアルカリ溶液量は、分離液槽(60)から沈降槽(61)に排出した分だけ減少するので、不足の水を補充する必要がある。不足分の水の補充は、除去塔の上部から供給する。

【0060】沈降槽(61)では、1日かけて固形分を沈降させ、沈降後の上澄みを調整槽(63)に供給する。調整槽(63)では、その水のpH調整及びフッ素濃度確認後に、系外に排出する。

【0061】

【実施の形態4】分解ガス処理方式を連続処理とし、アークプラズマを利用したフロン12(CF_2Cl_2)の分解処理システムを図4に示す。フロン12は、10kg/h(83mol/h)供給する。水は、フロン分解に必要なモル比の2.5倍量である7.5kg/h(415mol/h)を供給する。

【0062】フロン12は、フロン流量調節弁(13a)で流量を調節・制御し、水と混合してプラズマトーチ(24)へ供給する。水は、蒸気発生装置(14)から100℃の蒸気として供給する。

【0063】プラズマトーチ(24)では、プラズマ発生装置によって、アークプラズマにより局部的に10,000℃の高温状態を作る。このような高温状態では、フロン12はフッ素原子、塩素原子、炭素原子の形になる。それらの原子は、水からの水素原子及び酸素原子と反応し、安定なフッ化水素(HF)、塩化水素(HCl)、二酸化炭素(CO_2)になる。

【0064】フロン12の分解で、発生する酸性ガスの種類、発生量は、実施の形態1と同じになるので、分解ガス処理も実施の形態1と同じ処理システムで実施する。分解ガスは、冷却室に導かれ、スプレーによって100℃以下に急冷される。ここで冷却室(31)のスプレー量は、1000℃以上の分解ガス温度を100℃以下にするのに十分な水量20 m^3/h とする。冷却された分解ガス(HF、HCl、 CO_2)は、除去塔(32)でフッ化水素(HF)、塩化水素(HCl)を除去した後、系外へ排出さ

れる。

【0065】塩化水素(HCl)、フッ化水素は(HF)、アルカリ槽(40)によって中和され、フッ化カルシウム(CaF_2)、塩化カルシウム(CaCl_2)になる。中和に使用する水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)はアルカリ定量供給装置(44)によってアルカリ槽(40)に供給される。水酸化カルシウムの添加量は、フッ化水素、塩化水素の中和に必要な量の1.3倍(16kg/h)とする。アルカリ槽(40)で濃度を調節したアルカリ溶液は、循環ポンプ(41)を経由し、冷却室(31)、除去塔(32)でスプレーノズル(35)から一定量スプレーされ、再度、アルカリ槽(40)へ回収されるように、閉ループを循環する。

【0066】また、アルカリ槽(40)からは、脱水機供給ポンプ(55)によって約350kg/hを脱水機(51)の供給し、非溶解性物質(フッ化カルシウム、未反応の水酸化カルシウム)の除去を行う。除去された非溶解性物質の固形分は、乾燥、造粒することで有価物として回収される。

【0067】脱水により非溶解物質を除去したアルカリ溶液は、分離液槽(60)から分離液ポンプ(56)によってアルカリ槽(40)に戻し、分解ガス処理用のアルカリ溶液として再利用される。また分離液槽(60)では、アルカリ槽(40)に戻すラインとは別に、分離液槽(60)上部からオーバーフローをさせて沈降槽へ供給する。これは、脱水後のアルカリ溶液から一定量の溶解性物質(CaCl_2)を取り除くことで、アルカリ溶液の再利用によるアルカリ槽内(40)の溶解性物質濃度の上昇を抑えている。なお、アルカリ槽(40)内のアルカリ溶液量は、沈降槽(61)に排出した分だけ減少するので、不足の水を補充する必要がある。不足分の水の補充は、除去塔(32)の上部から供給する。

【0068】沈降槽(61)では、1日かけて固形分を沈降させ、沈降後の上澄みを調整槽(63)に供給する。調整槽(63)では、水のpH調整及びフッ素濃度確認後、系外に排出する。

【0069】〔耐酸性材料の試験I〕酸性ガス除去装置及びアルカリ槽など酸性ガス除去においてフッ酸溶液及び塩酸溶液が接する部分に使用する材料選定試験を行った結果を図5に示す。

【0070】本試験では、供試体として耐腐食性に優れるNi基合金のインコネル、ハステロイおよび樹脂材料の塩化ビニールの3種類を使用し、各供体を酸性溶液に100時間浸漬させ、各種液温度における腐食量を測定した。

(試験条件)

液温度：30℃、50℃、70℃

酸性溶液：pH 0.1以下

浸漬時間：100時間

なお、酸性溶液は、フロン12(3vol%)を触媒で分解したときに発生するガス(フッ化水素：約6vol%、塩化水

素：約6 vol%) をアルカリ溶液に吸収させて作製した。

【0071】100時間、酸性溶液に浸漬させた供試体を取り出し、腐食量を測定した結果(図5)、Ni 基合金であるインコネル、ハステロイともに各温度で腐食が発生した。また腐食量は、温度に比例し増加する傾向が見られた。

【0072】一方、塩化ビニールは各温度とも腐食の発生が見られず、フッ化水素、塩化水素溶液に対する耐食性を有していることが分かった。しかし塩化ビニールは、耐熱温度が100℃であることから、材料の使用条件として100℃以下とすることが求められる。

【0073】この結果から、フッ素を含む有機ハロゲンガスの分解ガス処理において、酸性ガス除去後のフッ化水素溶液、塩化水素溶液の接する部分の装置材料は、液

温度を100℃以下に抑えることで塩化ビニールが使用できことが確認できた。

【0074】本発明の実施の形態1～4の排ガス処理システムでは、酸性ガス除去後のフッ化水素溶液、塩化水素溶液の接する部分の液温度を100℃以下に抑える方法について提供しており、装置材料として塩化ビニールを使用することを可能にしている。

【0075】〔耐酸性材料の耐食試験 II〕フッ素を含む有機ハロゲン化合物の分解後から排ガス処理装置に至る間の高温酸性ガス(フッ化水素、塩化水素)雰囲気における使用材料について行った材料選定試験の結果を表1に示す。

【0076】

【表1】

No.	供試体 (材質)	重量変化	備考
1	インコネル	+0.01 wt%	腐食なし (付着物による増加)
2	ハステロイ	+0.02 wt%	
3	ステンレス	100時間で消失	

【0077】本試験では、供試体として耐腐食性に優れたNi 基合金のインコネル、ハステロイおよびステンレス鋼の3種類を使用し、各供試体を触媒によるフロン12(3 vol%)分解後の高温酸性ガス雰囲気(400℃、フッ化水素：6 vol%、塩化水素：6 vol%)に1,000時間暴露させ、供試体の重量変化を測定した。

(試験条件)

ガス組成：フッ化水素6 vol%、塩化水素6 vol%(フロン12(3 vol%)分解ガス)

ガス温度：400℃

暴露時間：1,000時間

途中、100時間暴露した時点で試験片の状態を調べた。その結果、Ni 基合金のインコネル、ハステロイともに異常は見られず、継続して1,000時間試験を続行した。一方、ステンレス鋼は、100時間暴露の時点で供試体そのものが腐食によって消失していた。

【0078】1,000時間目での重量測定では、インコネル、ハステロイともに重量が増加しており、この増加分について詳細に分析を行った結果、腐食生成物ではなく、装置上流からの付着物であることが分かった。

【0079】このことより、フッ素を含む有機ハロゲン化合物分解ガスの排ガス処理において、分解処理装置から排ガス処理装置に至る間の温度が1,000以下の酸性(フッ化水素、塩化水素)ガス雰囲気であれば、装置材料としてNi 基合金のインコネル及びハステロイが使用できる。

【0080】

【発明の効果】本発明によれば、フッ素を含む有機ハロゲン化合物分解排ガスの処理方法及び装置を、分解排ガスに含む酸性ガスを中和する所定濃度のアルカリ溶液を

循環させ、中和生成物を含むアルカリ溶液を一定量づつ脱水し、この時分離した分離水にアルカリを所定濃度になるように添加して再度排ガスに含む酸性ガスを中和するために循環させるように構成したので、少ない水量によって分解排ガスの処理を行うことができる。

【0081】また上記方法及び装置において、カルシウムを含むアルカリを用いることにより、中和生成物を含むアルカリ溶液の脱水処理でフッ化カルシウムを分離し、このフッ化カルシウムを有価物質として回収することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】連続式排水処理による触媒方式フロン分解排ガス処理システムを示す。

【図2】連続式排水処理による触媒方式C₂F₆分解排ガス処理システムを示す。

【図3】連続式排水処理による燃焼方式フロン分解排ガス処理システムを示す。

【図4】連続式排水処理によるプラズマ方式フロン分解排ガス処理システムを示す。

【図5】フッ化水素溶液、塩化水素溶液と接する部分の材料選定試験の結果を示す。

【符号の説明】

10a 空気流量調節弁

11 加熱器

12 定量ポンプ

13a フロン流量調節弁

15 排風機

15a 都市ガス流量調節弁

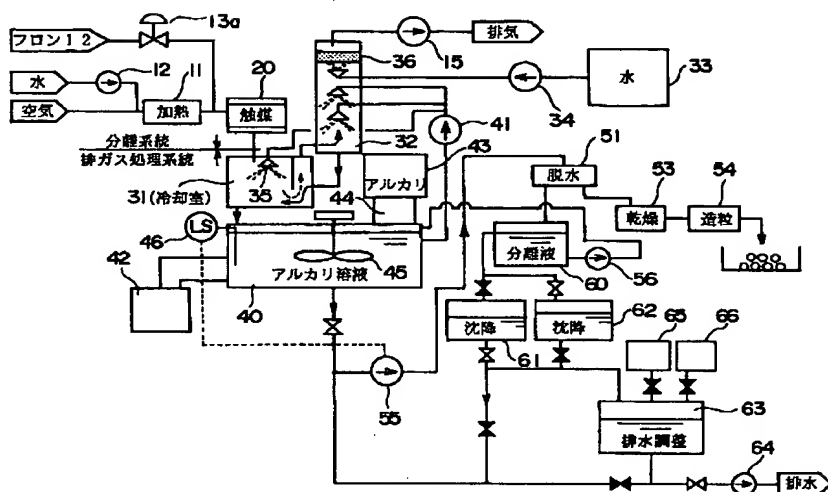
20 触媒容器

22 燃焼器

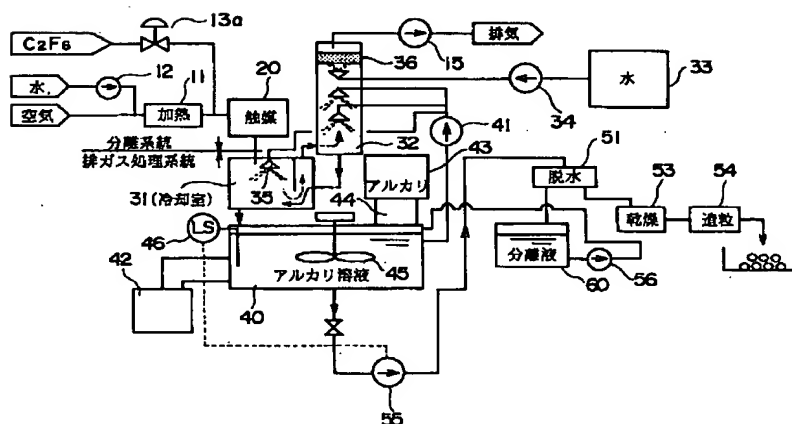
- 23 燃焼バーナ
- 24 プラズマトーチ
- 31 冷却室
- 32 除去塔
- 33 スプレー水タンク
- 34 スプレー水ポンプ
- 35 スプレーノズル
- 36 デミスタ
- 40 アルカリ槽
- 41 循環ポンプ
- 42 熱交換器
- 43 アルカリホッパー
- 44 アルカリ定量供給機

- 45 攪拌機
- 51 脱水機
- 53 乾燥機
- 54 造粒機
- 55 脱水機供給ポンプ
- 56 分離液ポンプ
- 60 分離液槽
- 61 沈降槽 a
- 62 沈降槽 b
- 63 調節槽
- 64 排水ポンプ
- 65 消石灰タンク
- 66 塩酸タンク

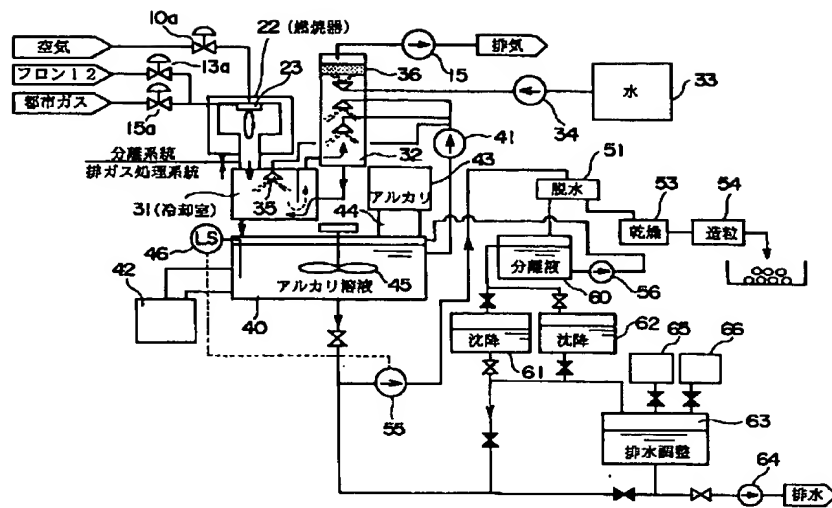
【図 1】



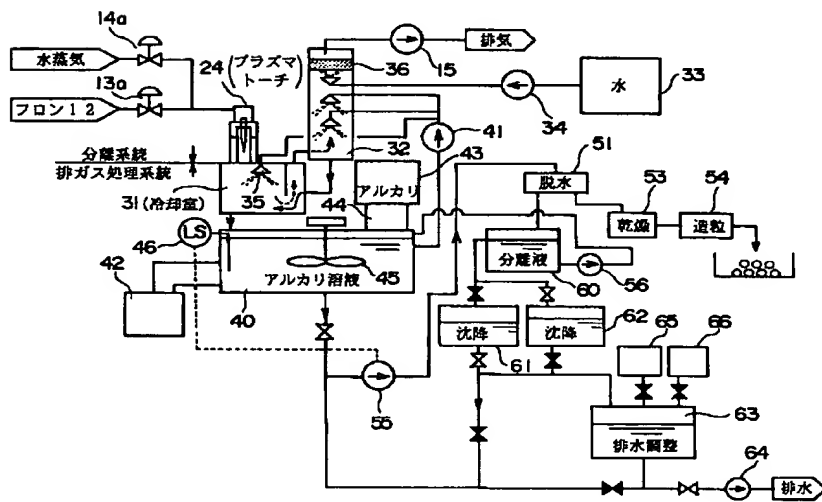
【図 2】



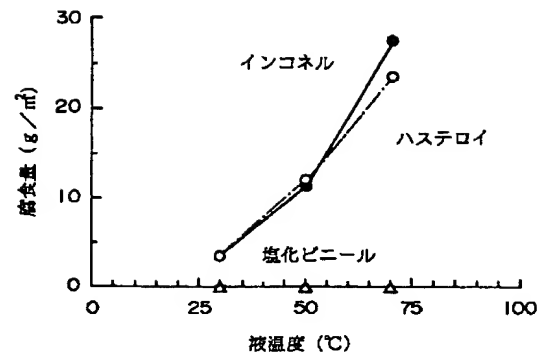
【図 3】



【図 4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 森 俊浩

茨城県日立市大みか町三丁目18番1号 茨
城日立情報サービス株式会社内

(72)発明者 横山 久男

茨城県日立市幸町三丁目2番1号 日立エ
ンジニアリング株式会社内

(72)発明者 富山 高行

茨城県日立市弁天町三丁目10番2号 日立
協和エンジニアリング株式会社内